

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001348678 A**

(43) Date of publication of application: **18.12.01**

(51) Int. Cl

C23C 28/00

B05D 3/12

B05D 7/14

B32B 15/08

C23C 2/06

C23C 2/26

(21) Application number: **2000248088**

(22) Date of filing: **18.08.00**

(30) Priority: **03.04.00 JP 2000100620**

(71) Applicant: **NISSHIN STEEL CO LTD**

(72) Inventor: **YANO HIROKAZU
UDAGAWA YOSHIKATSU
KAMIKAWA HIDEYASU**

(54) **PRECOATED STEEL SHEET EXCELLENT IN
DURABILITY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a precoated steel sheet excellent in corrosion resistance and scratching resistance.

SOLUTION: This precoated steel sheet uses a Zn-Al-Mg plated steel sheet provided with a plating layer containing 4 to 10% Al, 1 to 4% Mg, 0.002 to

0.1% Ti and 0.001 to 0.45% B and having a surface fitted with fine ruggedness by the dispersion of Ti-Al based, Ti-B based and/or Al-B based precipitations, the control of the growth of a crystal grains, pickling roughening, mechanical roughening, or the like, as a precoated original sheet. After the plating layer is subjected to chemical conversion treatment, a coating film is formed.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348678

(P2001-348678A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|--------------------------------------|------|---------------|-------------|
| C 2 3 C 28/00 | | C 2 3 C 28/00 | C 4 D 0 7 5 |
| B 0 5 D 3/12 | | B 0 5 D 3/12 | B 4 F 1 0 0 |
| | 7/14 | | A 4 K 0 2 7 |
| B 3 2 B 15/08 | | B 3 2 B 15/08 | G 4 K 0 4 4 |
| C 2 3 C 2/06 | | C 2 3 C 2/06 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-248088 (P2000-248088)

(22) 出願日 平成12年 8 月 18 日 (2000. 8. 18)

(31) 優先権主張番号 特願2000-100620 (P2000-100620)

(32) 優先日 平成12年 4 月 3 日 (2000. 4. 3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 矢野 宏和

千葉県市川市高谷新町 7 番 1 号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

(72) 発明者 宇田川 佳克

千葉県市川市高谷新町 7 番 1 号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐久性の良好な塗装鋼板

(57) 【要約】

【目的】 耐食性及び引掻き抵抗性に優れた塗装鋼板を提供する。

【構成】 この塗装鋼板は、Al : 4 ~ 10 % , Mg : 1 ~ 4 % , Ti : 0 . 002 ~ 0 . 1 % , B : 0 . 001 ~ 0 . 45 % を含み、Ti - Al 系、Ti - B 系及び / 又は Al - B 系析出物が分散や結晶粒の成長制御、酸洗粗面化、機械的粗面化等により微細な凹凸を付けた表面をもつめっき層を設けた Zn - Al - Mg 系めっき鋼板が塗装原板として使用される。めっき層を化成処理した後、塗膜が形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Al: 4 \sim 10$ 質量%, $Mg: 1 \sim 4$ 質量%, $Ti: 0.002 \sim 0.1$ 質量%, $B: 0.001 \sim 0.45$ 質量%を含み、残部が実質的に Zn の組成をもち、中心線平均粗さ Ra が $0.5 \sim 5.0 \mu m$ の微細な凹凸が付けられためっき層が下地鋼板の表面に設けられ、めっき層の上に化成処理皮膜を介して樹脂塗膜が形成されていることを特徴とする耐久性の良好な塗装鋼板。

【請求項2】 微細な凹凸が $Ti-Al$ 系、 $Ti-B$ 系及び/又は $Al-B$ 系の析出物により形成されている請求項1記載の塗装鋼板。

【請求項3】 微細な凹凸が冷却条件の調節により成長制御された結晶粒により形成されている請求項1記載の塗装鋼板。

【請求項4】 微細な凹凸が溶融めっき後の酸洗、ブラッシング、ダル加工、ショットブラストの何れか1種又は2種以上の機械的手段で形成される請求項1～3何れかに記載の塗装鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐食性及び引抜き抵抗性に優れた塗装鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】塗装鋼板は、亜鉛系や亜鉛-アルミニウム系のめっき鋼板を塗装原板とし、塗布型クロメート処理等の前処理を施した後で、塗装原板に対する密着性及び耐食性を考慮した下塗り塗膜を形成し、更に外観、耐候性等に優れた上塗り塗膜を形成した2コートタイプが主流であった。しかし、最近では生産工程の単純化やコストダウンを図るため、家電機器、内装材、外装材用を中心として塗装鋼板の1コート化が進められている。1コート用に下塗り用樹脂塗料を使用すると、塗装後の外観が柚子肌状になりやすく、塗装鋼板として満足できる外観が得られない。エポキシ系樹脂塗料では耐候性が不足する。そこで、上塗り塗装用の樹脂塗料或いは上塗り用塗料の密着性を高めた樹脂塗料が1コート用塗料として使用されている。防錆顔料の配合によって1コート用塗料に耐食性が付与されることも知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】防錆顔料としては、優れた防錆能を発現するストロンチウムクロメート等のクロム系化合物が汎用されている。しかし、クロム系化合物を配合した塗膜は黄色に着色されやすいため、クロム系化合物の添加量に制約が加わり、十分な耐食性をもつ1コート塗装鋼板が得られない。塗膜を黄色に着色しないクロム系以外の防錆顔料としてイオン交換シリカ、リン酸塩等があるが、クロム系防錆顔料に比較すると何れも防錆能が低く、必要とする耐食性を得るため多量添加が必要になる。しかし、1コート塗膜に多量添加すると

光沢、耐候性、耐湿性等が劣化することから、この場合にも防錆顔料の添加量に制約が加わり、十分な耐食性が得られない。

【0004】ところで、従来の亜鉛系又は亜鉛-アルミニウム系めっき鋼板を1コート用塗料で塗装すると、下塗り塗膜に比較して外観や耐候性に優れた塗膜が形成されるが、塗膜密着性が十分でなく、塗膜硬度も低くなる。そのため、塗膜硬度と下地との密着性に影響を及ぼす引抜き抵抗性が低下し、塗膜寿命が短くなる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、塗装原板として微細な凹凸を付けた $Zn-Al-Mg$ 系めっき層が形成されためっき鋼板を使用することにより、従来の塗装鋼板に比較して優れた耐食性及び引抜き抵抗性を呈し、耐久性の良好な塗装鋼板を提供することを目的とする。本発明の塗装鋼板は、その目的を達成するため、 $Al: 4 \sim 10$ 質量%, $Mg: 1 \sim 4$ 質量%, $Ti: 0.002 \sim 0.1$ 質量%, $B: 0.001 \sim 0.45$ 質量%を含み、残部が実質的に Zn の組成をもち、中心線平均粗さ Ra が $0.5 \sim 5.0 \mu m$ の微細な凹凸が付けられためっき層が下地鋼板の表面に設けられ、めっき層の上に化成処理皮膜を介して樹脂塗膜が形成されていることを特徴とする。微細な凹凸は、 $Ti-Al$ 系、 $Ti-B$ 系及び/又は $Al-B$ 系析出物の分散や、冷却条件の調節により成長制御された結晶粒、溶融めっき後の酸洗、ブラッシング、ダル加工、ショットブラスト等で形成できる。

【0006】

【作用】本発明者等は、1コート塗装鋼板として使用される塗装原板の表面性状が塗膜密着性及び塗膜硬度に及ぼす影響を種々調査検討した。その結果、従来の亜鉛系や亜鉛-アルミニウム系めっき鋼板では、めっき層表面が平滑過ぎ、塗膜との機械的な噛合い（すなわち、アンカー効果）が十分でなく、まためっき層自体が比較的軟質のため、不十分な塗膜密着性や塗膜硬度の原因であると推定した。そこで、塗膜密着性及び塗膜硬度の要求特性を満足するめっき鋼板を調査した結果、 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼板が1コート塗装鋼板として最適であることを見出した。

【0007】 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼板は、めっき層に含まれている Mg によって格段に優れた耐食性を示す。また、めっき層表面に微細な凹凸を付けると、1コート塗膜の外観を劣化させることなくアンカー効果を発現し、塗膜密着性が向上する。微細な凹凸は、 $Ti-Al$ 系、 $Ti-B$ 系及び/又は $Al-B$ 系析出物の分散や、めっき層結晶粒の成長制御、溶融めっき後の酸洗、ブラッシング、ダル加工、ショットブラスト等で形成される。なかでも、 $Ti-Al$ 系、 $Ti-B$ 系、 $Al-B$ 系等の析出物によってめっき層、ひいては1コート塗膜

自体も硬質化するので、引掻き抵抗性が改善され、耐久性に優れた1コート塗装鋼板が得られる。微細な凹凸は、1コート塗装鋼板に限らず、2コート、3コート等の塗装鋼板に対しても同様なメカニズムによって塗膜密着性の向上に有効に寄与する。

【0008】

【実施の形態】Ti-A1系、Ti-B系及び／又はAl-B系析出物によりめっき層表面に微細な凹凸を付ける場合、塗装下地として使用されるZn-Al-Mg系めっき鋼板には、Al:4~10質量% (好ましくは5~7質量%)、Mg:1~4質量% (好ましくは2.5~3.5質量%)、Ti:0.002~0.1質量%、B:0.001~0.45質量%を含み、残部が実質的にZnの組成をもつめっき層が鋼板表面に形成されている。このめっき層は、Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織をマトリックスとし、初晶Al相又は初晶Al相及びZn単相がマトリックスに分散した組織をもっている。

【0009】めっき層中のAlは、めっき鋼板製造時のめっき浴中にドロスが発生することを抑制すると共に、めっき層の耐食性を向上させる作用を呈する。このような作用は、4質量%以上のAl含有量で顕著になる。4質量%未満のAl含有量では、耐食性向上効果が十分でなく、酸化マグネシウム系トップドロスの発生を抑制する作用が低下し、めっき層表面の平滑性が悪く塗装外観を損ねる原因となる。逆に、10質量%を超える過剰量のAlが含まれると、めっき層と下地鋼板との界面にFe-Al系合金層が著しく成長し、めっき層の加工性や密着性が低下する。その結果、塗装鋼板を加工した場合に大きな塗膜割れや塗膜剥離が発生しやすくなる。

【0010】めっき層中のMgは、均一、緻密で安定な腐食生成物をめっき層表面に生成させ、めっき層の耐食性を著しく向上させる作用を呈する。このような作用は、1質量%以上のMg含有量で顕著になる。Mg含有量が1質量%未満では、めっき層表面に腐食生成物が均一な皮膜として成長しがたく、耐食性向上効果が十分でない。逆に4質量%を超える過剰量のMgが含まれると、Mgの増量に見合った耐食性向上効果が飽和するばかりか、酸化マグネシウム系トップドロスがめっき浴中に発生しやすく、塗装鋼板の外観を劣化させる原因となる。また、4質量%を超えるMg含有量では、めっき層の加工性が低下し、塗装鋼板を加工した場合に大きな塗膜割れが発生しやすくなる。

【0011】Ti、Bは、溶融めっき時にZn₁₁Mg₂相の生成・成長を抑制する作用を呈する。Zn₁₁Mg₂相は、光沢が高いことからめっき層に分布すると目立った模様として観察され、塗装鋼板の外観を劣化させる。Zn₁₁Mg₂相は、耐食性にも悪影響を及ぼす。Zn₁₁Mg₂相の生成・成長は0.002質量%以上のTi添加及び／又は0.001質量%以上のB添加で顕著に抑

制され、めっき層表面の凹凸が塗装鋼板の外観に悪影響を及ぼさない程度に抑えられる。しかし、Ti含有量が0.1質量%を超えると、めっき層中にTi-A1系の析出物が成長し、塗装後の外観を劣化させる強い凹凸がめっき層表面に生じやすくなる。B含有量が0.045質量%を超える場合でも、めっき層中にTi-B系、Al-B系等の析出物が成長し、塗装後の外観を劣化させる強い凹凸がめっき層表面に生じやすくなる。

【0012】めっき層表面に露呈するTi-A1系、Ti-B系、Al-B系等の析出物は、表面粗さRa:1μm程度の微細な凹凸をめっき層表面に付与する。微細な凹凸は、従来の亜鉛系や亜鉛-アルミニウム系のめっき層ではみられない凹凸であり、化成処理時に処理液との接触面積を大きくし、密着性に優れた化成処理皮膜を形成させる。Ti-A1系、Ti-B系、Al-B系等が析出しためっき層表面は、従来の亜鉛系又は亜鉛-アルミニウム系のめっき層に比較して硬い。硬く微細な凹凸のあるめっき層表面に塗膜が形成されるため、アンカー効果が十分に発揮され、接触面積が大きなことと相俟って塗膜密着性が向上する。Ti-A1系、Ti-B系、Al-B系等の析出で硬質化しためっき層は、亜鉛系又は亜鉛-アルミニウム系のめっき層に比較して引掻き抵抗性も高くなる。

【0013】めっき層の微細な凹凸は、溶融めっき時の冷却条件の調整、溶融めっき後の酸洗、ブラッシング、ダル加工、ショットブラスト等で形成できる。めっき層の冷却速度が遅いと、Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織の結晶粒が大きく成長し、めっき層表面の凹凸が少数且つ不均一でまばらになる。これに対し、冷却速度を上げると結晶粒が微細化し、表面の凹凸は多数で且つ均一緻密になり、密着力向上効果が顕著になる。結晶粒が微細になることから、めっき層自体も硬質化する。めっき層の冷却には、エアジェットクーラ等による空冷、水又は水に磷酸アンモニウム等を添加した冷却水を噴霧する方法を採用できる。

【0014】めっき層表面を酸等でエッチングすると、酸に溶解しやすいZn₂Mg相が優先的にエッチングされ、めっき層表面に微細な凹凸が形成される。他方、Ti-B系、Ti-A1系、Al-B系析出物はエッチング後のめっき層表面に残るため、めっき層表面の硬度が上昇する。エッチングに使用される酸には、塩酸、硝酸等がある。機械的な方法、たとえばブラッシング、ダル加工、ブラスティング等の方法でめっき層表面に凹凸をつけることもできる。この場合、軟らかいAl相、Zn相が優先的に除去され、或いは軟らかいAl相、Zn相がダルロール等で圧下され、Ti-B系、Ti-A1系、Al-B系の硬質析出物が残るためめっき層表面が硬質化する。めっき層表面の凹凸は、他のめっき材と同様にダルロールの表面粗さや研磨剤又は研掃剤の材質及び粒径によって変えることができる。

【0015】以上に説明した種々の方法により、塗膜に対するアンカー効果及びめっき層表面と塗膜との接触面積増大に起因した塗膜密着性の向上に有効な微細な凹凸がめっき層表面に付けられる。塗膜密着性の改善効果は、中心線平均粗さ Ra が $0.5 \sim 5.0 \mu m$ の範囲に凹凸を調整するとき顕著になる。 $Ra < 0.5 \mu m$ では微細な凹凸による密着性向上効果が十分でなく、 $Ra > 5.0 \mu m$ では凹凸が大きくなりすぎ、外観が劣化しやすい。

【0016】微細な凹凸を付けた表面をもつ $Zn-A1-Mg$ めっき層が形成されためっき鋼板を塗装基板に使用すると、めっき層中の $A1$ 及び Mg が緻密で安定な難溶性腐食生成物を生成する。腐食生成物は、めっき層と塗膜との界面に分布し、外部から進入してくる腐食性イオンを遮蔽するバリアとして働く。そのため、平坦部の耐食性はもとより、塗膜疵付き部、切断端面或いはそれらの近傍で塗膜フクレや錆発生が抑えられる。腐食生成物は、化成処理皮膜及び塗膜との親和性が高く、塗膜密着性を向上させる上でも有効である。

【0017】 $Zn-A1-Mg$ 系めっき鋼板は、従来の塗装鋼板と同様に連続塗装ラインで塗装されるが、塗装に先立ってめっき層表面が化成処理され、クロメート系皮膜或いはクロムフリー皮膜が形成される。クロメート処理では、めっき層表面をクロム酸系処理液又はリン酸-クロム酸系処理液に接触させ、耐食性、塗膜密着性を確保するためにクロム換算付着量 $5 \sim 100 mg/m^2$ のクロメート皮膜を形成することが好ましい。クロメート皮膜としては、水溶性又は水分散性樹脂やシリカを含むことができる。

【0018】クロムフリー処理では、シリカ系、マンガ 30 ン系、リン酸系、チタン酸系、ジルコニウム酸化物系等の金属酸化物に樹脂、コロイダルシリカ、無機酸、有機酸、フッ化物、シラン又はチタンアップリング材等を適宜添加した処理液が使用される。クロムフリー皮膜は、好ましくは全皮膜量が $10 \sim 500 mg/m^2$ となるように形成される。また、クロメート処理又はクロムフリー処理に際し、ニッケル析出処理等により適宜表面調整することが好ましい。

【0019】化成処理された $Zn-A1-Mg$ 系めっき 40 鋼板の表面に1コート塗膜が形成される。1コート塗膜

は、従来の亜鉛系や亜鉛-アルミニウム系めっき鋼板と同様な方法で形成される。1コート塗膜用の塗料は、たとえばポリエステル樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等に着色顔料及び必要に応じて防錆顔料を配合することにより調製される。着色顔料には、酸化チタン、カーボンブラック、シアニンブルー、シアニングリーン、酸化鉄やアルミニウム粉末又は光輝粉末等のメタリック顔料がある。防錆顔料には、ストロンチウムクロメートに代表されるクロム系防錆顔料や酸化チタン、ポリリン酸アルミニウム、カルシウムシリケート等の非クロム系防錆顔料がある。

【0020】必要に応じ抗菌剤、防かび剤、防虫剤、非粘着剤、潤滑剤、汚れ防止剤、艶消し剤等の種類の添加材や骨材、体質顔料、粉末等を塗料に添加してもよい。顔料の添加量を抑え、或いは顔料を添加することなく、クリア塗膜を形成することも可能である。1コート塗膜用の塗料は、乾燥膜厚が好ましくは $0.1 \sim 20 \mu m$ となる塗布量でめっき層表面に塗布され、常法に従って焼付け・硬化される。或いは、ラミネート法でめっき層表面に1コート塗膜を形成することもできる。微細な凹凸による塗膜密着性向上効果は、1コート鋼板に限ったものではなく、2コート、3コート鋼板に対しても有効である。この場合、2コート目及び3コート目の塗膜は、1コート目の塗膜と同様に種々の樹脂に添加剤を調合して任意の色調（クリアも含めて）を付けた塗料を使用し、任意の厚膜で形成される。

【0021】

【実施例1】表1に示した組成のめっき層が形成された板厚 $0.5 mm$ 、片面当りめっき付着量 $70 g/m^2$ の $Zn-A1-Mg$ 系めっき鋼板をゼンジミア方式の連続溶融めっきラインで製造した。得られためっき鋼板の表面を観察したところ、 $Ti-A1$ 系、 $Ti-B$ 系、 $A1-B$ 系等の金属間化合物が析出した試験番号1~9では、 $Ra 0.6 \sim 2.1 \mu m$ の微細な凹凸が付けられた表面をもつめっき層が形成されていた。他方、金属間化合物の析出がない試験番号10~15では、めっき層表面の凹凸は $Ra 0.2 \sim 0.4 \mu m$ に留まっていた。

【0022】

表1：めっき層の組成及び表面の凹凸

| 試験 No. | めっき層の組成 (質量%) | | | | | めっき層 表面の凹凸 Ra (μm) | 区 分 |
|-----------|---------------|-----|----|------|-------|--------------------------|------------------|
| | Zn | Al | Mg | Ti | B | | |
| 1 | 残部 | 6 | 3 | 0.02 | 0.008 | 1.2 | 本 発 明 例 |
| 2 | 残部 | 6 | 1 | 0.02 | 0.008 | 1.8 | |
| 3 | 残部 | 4 | 3 | 0.02 | 0.008 | 0.6 | |
| 4 | 残部 | 4 | 1 | 0.02 | 0.008 | 0.9 | |
| 5 | 残部 | 9 | 3 | 0.02 | 0.008 | 1.9 | |
| 6 | 残部 | 9 | 1 | 0.02 | 0.008 | 2.1 | |
| 7 | 残部 | 6 | 3 | 0.02 | 0.008 | 1.2 | |
| 8 | 残部 | 6 | 3 | 0.02 | 0.008 | 1.2 | |
| 9 | 残部 | 6 | 3 | 0.02 | 0.008 | 1.2 | |
| 10 | 残部 | 0.2 | — | — | — | 0.2 | 比 較 例 |
| 11 | 残部 | 5 | 3 | — | — | 0.3 | |
| 12 | 43.4 | 55 | — | — | — | 0.4 | |
| 13 | 残部 | 0.2 | — | — | — | 0.2 | |
| 14 | 残部 | 0.2 | — | — | — | 0.2 | |
| 15 | 残部 | 0.2 | — | — | — | 0.2 | |

【0023】各めっき鋼板を表面調整した後、湯洗、水洗で洗浄し、乾燥した。次いで、塗布型クロメート処理液（日本ペイント株式会社製 サーフコートNRC300NS）をロールコータでめっき鋼板に塗布し、水洗することなく100℃で乾燥させ、クロム換算付着量40mg/m²のクロメート皮膜を形成した。化成処理されためっき鋼板に塗料を塗布し、1コート塗膜及びクリア塗膜を形成した。塗料不揮発分に対し5質量%のストロンチウムクロメートを添加したポリエステル系樹脂塗料を1コート塗膜用に使用する場合には、乾燥膜厚が10μmとなる塗布量で塗布し、230℃で焼き付けることによりエナメル塗膜及びクリア塗膜を形成した。アクリル系及びウレタン系の樹脂塗料を1コート塗膜用に使用する場合には、乾燥膜厚が1μmとなる塗布量で塗布し、150℃で焼き付けた。また、1コート塗膜用塗料に、着色顔料として酸化チタンを適宜添加した。比較のため、熔融亜鉛（0.2%Al）めっき鋼板、熔融亜鉛-5%アルミニウムめっき鋼板、熔融亜鉛-55%アルミニウムめっき鋼板を塗装原板として使用し、同様な条件下で1コート塗膜を形成した。

【0024】得られた各塗装鋼板から試験片を切り出し、促進腐食試験、コインスクラッチ試験に供した。促進腐食試験では、試験片に35℃の5%塩水を240時間噴霧した後、下バリ切断面及びクロスカット部の塗膜

フクレ幅を測定した。切断面に沿って塗膜フクレ幅の最大値が2mm以下を◎、2～3mmを○、3～5mmを△、5mmを超えるものを×として耐食性を評価した。クロスカット部では、塗膜フクレ幅の最大値が0mmを◎、1mm以下を○、2～3mmを△、3mmを超えるものを×として耐食性を評価した。

【0025】コインスクラッチ試験では、試験片表面に沿ってコインを滑らせ、塗膜の疵付き及び剥離状態を観察した。疵が塗膜の表層に止まるものを◎、塗膜の中層～深層にまで疵が入ったが下地に達しない疵付きを○、下地が僅かに疵付けられたものを△、塗膜が剥離したものを×として引掻き抵抗性を評価した。表2の調査結果にみられるように、Zn-Al-Mg系めっき鋼板を塗装原板に使用した試験番号1～9では、下バリ切断面及びクロスカット部の何れにおいても塗膜フクレが抑制されていた。また、引掻き抵抗性が優れていることから、下地に対する塗膜の密着性が優れていることも判る。塗装鋼板の外観も、従来の2コート塗装鋼板に比較して遜色なかった。これに対し、熔融亜鉛めっき鋼板、熔融亜鉛-アルミニウムめっき鋼板を塗装原板に用いた試験番号10～15では、耐食性及び引掻き抵抗性の何れも劣っていた。

【0026】

表2：各塗装鋼板の耐食性及び塗膜の引掻き抵抗性

| 試験 No. | 塗 料 | | | 耐食性 | | 引掻き 抵抗性 | 区 分 |
|-----------|--------|----------------------|----------------------|----------|-------------|------------|------------------|
| | 樹脂系 | 着色顔料 含有量 (質量%) | 防錆顔料 含有量 (質量%) | 切断 端面 | クロス カット部 | | |
| 1 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | 本 発 明 例 |
| 2 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 3 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 4 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 5 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 6 | ポリエステル | 50 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 7 | ポリエステル | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 8 | アクリル | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 9 | ウレタン | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 10 | ポリエステル | 50 | 5 | △ | × | × | 比 較 例 |
| 11 | ポリエステル | 50 | 5 | △ | × | × | |
| 12 | ポリエステル | 50 | 5 | × | △ | × | |
| 13 | ポリエステル | 0 | 0 | × | × | × | |
| 14 | アクリル | 0 | 0 | × | × | × | |
| 15 | ウレタン | 0 | 0 | × | × | × | |

防錆顔料：ストロンチウムクロメート

着色顔料：酸化チタン（添加量は不揮発成分に対する比率）

引掻き抵抗性：コインスクラッチ試験での評価

【0027】

【実施例2】冷却方法、冷却条件、板厚を変え、めっき層の冷却速度がめっき層表面の凹凸に及ぼす影響を調査した。得られた溶融めっき鋼板の表面を観察した結果を示す表3にみられるように、冷却速度が速く微細な結晶粒が得られた試験番号1～9では表面粗さがRa0.7～2.3μmの範囲にあり、微細な凹凸が表面に付けられためっき層が形成されていた。他方、めっき組成の異なる試験番号12～16や冷却速度が遅い試験番号10～12では微細な凹凸が得られず、表面粗さRa0.3

～0.4μmに留まっていた。

【0028】各溶融めっき鋼板を実施例1と同様に塗装・焼付けし、物性を評価した。表4の評価結果にみられるように、めっき層表面の凹凸がRa0.7～2.3μmの範囲にあった試験番号1～9では、実施例1と同様に耐食性、引掻き抵抗性の良好な製品が得られた。他方、表面粗さがRa0.3～0.4μmであった試験番号10～16では、耐食性、引掻き抵抗性の何れか又は双方が劣っていた。

【0029】

11

12

表3：めっき組成及び冷却速度がめっき層表面の凹凸に及ぼす影響

| 試験 番号 | めっき層の組成(質量%, 残部: Zn) | | | | めっき層の 冷却速度 (℃/秒) | めっき層表面の 凹凸 Ra(μm) | 区 分 |
|----------|----------------------|-----|------|------|------------------------|----------------------|------------------|
| | Al | Mg | Ti | B | | | |
| 1 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 2 | 0.7 | 本 発 明 例 |
| 2 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 10 | 1.1 | |
| 3 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 20 | 1.2 | |
| 4 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 50 | 1.7 | |
| 5 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 100 | 2.1 | |
| 6 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 500 | 2.3 | |
| 7 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 10 | 1.2 | |
| 8 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 10 | 1.2 | |
| 9 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 10 | 1.2 | |
| 10 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 0.5 | 0.4 | 比 較 例 |
| 11 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 0.1 | 0.3 | |
| 12 | 0.2 | — | — | — | 10 | 0.8 | |
| 13 | 6 | 0.3 | — | — | 10 | 0.3 | |
| 14 | 0.2 | — | — | — | 10 | 0.3 | |
| 15 | 0.2 | — | — | — | 10 | 0.8 | |
| 16 | 0.2 | — | — | — | 10 | 0.3 | |

【0030】

表4：各種塗装鋼板の耐食性及び引抜き抵抗性

| 試験 番号 | 塗 料 | | | 耐食性 | | 引抜き 抵抗性 | 区 分 |
|----------|--------|----------------------|----------------------|----------|-----------------|------------|------------------|
| | 樹脂系 | 着色顔料 含有量 (質量%) | 防錆顔料 含有量 (質量%) | 切断 端面 | クロス カット 部 | | |
| 1 | ポリエステル | 50 | 5 | ◎ | ◎ | ○ | 本 発 明 例 |
| 2 | ポリエステル | 50 | 5 | ◎ | ◎ | ○ | |
| 3 | ポリエステル | 50 | 5 | ◎ | ◎ | ○ | |
| 4 | ポリエステル | 50 | 5 | ◎ | ◎ | ○ | |
| 5 | ポリエステル | 50 | 5 | ◎ | ◎ | ○ | |
| 6 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 7 | ポリエステル | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 8 | アクリル | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 9 | ウレタン | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 10 | ポリエステル | 50 | 5 | ◎ | ◎ | △ | 比 較 例 |
| 11 | ポリエステル | 50 | 5 | ◎ | ◎ | △ | |
| 12 | ポリエステル | 50 | 5 | △ | × | × | |
| 13 | ポリエステル | 50 | 5 | △ | × | × | |
| 14 | ポリエステル | 0 | 0 | × | × | × | |
| 15 | アクリル | 0 | 0 | × | × | × | |
| 16 | ウレタン | 0 | 0 | × | × | × | |

【0031】

50 【実施例3】溶融めっきされた鋼板を種々の条件下で酸

洗し、酸洗条件がめっき層表面の凹凸に及ぼす影響を調査した。表5の調査結果にみられるように、Zn、Mg相のエッチング跡が検出された試験番号1～7では、Ra 1.8～3.3 μm の微細な凹凸がめっき層表面に付けられていた。他方、めっき組成が異なる試験番号8～12では微細な凹凸が得られず、表面粗さはRa 0.4 μm に留まっていた。

【0032】各溶融めっき鋼板を実施例1と同様に塗装*

表5：めっき組成及び酸洗条件がめっき層表面の凹凸に及ぼす影響

| 試験番号 | めっき層の組成(質量%, 残部: Zn) | | | | 酸洗液 | めっき層表面の凹凸 Ra(μm) | 区分 |
|------|----------------------|-----|------|------|-----------------------------|-------------------------------|------|
| | Al | Mg | Ti | B | | | |
| 1 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 3% HCl | 1.8 | 本発明例 |
| 2 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 3% HNO ₃ | 2.4 | |
| 3 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 1% HF | 2.9 | |
| 4 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 1% HF + 1% HNO ₃ | 3.3 | |
| 5 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 3% HCl | 1.8 | |
| 6 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 3% HCl | 1.8 | |
| 7 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | 3% HCl | 1.8 | |
| 8 | 0.2 | — | — | — | 3% HCl | 0.4 | 比較例 |
| 9 | 5 | 0.3 | — | — | 3% HCl | 0.4 | |
| 10 | 0.2 | — | — | — | 3% HCl | 0.4 | |
| 11 | 0.2 | — | — | — | 3% HCl | 0.4 | |
| 12 | 0.2 | — | — | — | 3% HCl | 0.4 | |

【0034】

表6：各種塗装鋼板の耐食性及び引掻き抵抗性

| 試験番号 | 塗料 | | | 耐食性 | | 引掻き抵抗性 | 区分 |
|------|--------|--------------|--------------|------|---------|--------|------|
| | 樹脂系 | 着色顔料含有量(質量%) | 防錆顔料含有量(質量%) | 切断端面 | クロスカット部 | | |
| 1 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | 本発明例 |
| 2 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 3 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 4 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 5 | ポリエステル | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 6 | アクリル | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 7 | ウレタン | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 8 | ポリエステル | 50 | 5 | △ | × | × | 比較例 |
| 9 | ポリエステル | 50 | 5 | △ | × | × | |
| 10 | ポリエステル | 0 | 0 | × | × | × | |
| 11 | アクリル | 0 | 0 | × | × | × | |
| 12 | ウレタン | 0 | 0 | × | × | × | |

【0035】

50 【実施例4】研削ベルトを用いたブラッシング、ダルロ

*・焼付けし、物性を評価した。表6の評価結果にみられるように、めっき層表面の凹凸がRa 1.8～3.3 μm の範囲にあった試験番号1～7では、実施例1と同様に耐食性、引掻き抵抗性の良好な製品が得られた。他方、表面粗さがRa 0.4 μm であった試験番号8～12では、耐食性、引掻き抵抗性の双方に劣っていた。
【0033】

ールによる圧延及びブラスティングによりめっき層を粗面化し、めっき層表面に凹凸を付けた溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。得られた溶融亜鉛めっき鋼板の表面を観察したところ、表7に示されるように、Al相やZn相が研削ベルトやスチールショットで機械的に除去された跡又はダルロールによる圧下跡が検出された試験番号1～7では、表面粗さがRa1.9～4.4 μ mの微細な凹凸がめっき層表面に付けられており、Ti-B系、Ti-Al系、Al-B系の硬質析出物も検出された。他方、めっき組成の異なる試験番号8～11では、表面粗さRa1.1 μ mの微細な凹凸が検出されたものの、軟らかいZn相だけでTi-B系、Ti-Al系、Al-B系

* B系の硬質析出物が検出されなかった。

【0036】各溶融めっき鋼板を実施例1と同様に塗装・焼付けし、物性を評価した。表6の評価結果にみられるように、めっき層表面の凹凸がRa1.9～4.4 μ mの範囲にありTi-B系、Ti-Al系、Al-B系の硬質析出物が検出された試験番号1～7では、実施例1と同様に耐食性、引抜き抵抗性の良好な製品が得られた。他方、Ti-B系、Ti-Al系、Al-B系の硬質析出物がない試験番号8～11では、耐食性、引抜き抵抗性の双方に劣っていた。

【0037】

表7：機械的な粗面化処理がめっき層表面の凹凸に及ぼす影響

| 試験番号 | めっき層の組成(質量%、残部：Zn) | | | | 粗面化処理 | めっき層表面の凹凸 Ra(μ m) | 区分 |
|------|--------------------|----|------|------|----------|------------------------|------|
| | Al | Mg | Ti | B | | | |
| 1 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | ダル圧延 | 1.9 | 本発明例 |
| 2 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | ショットブラスト | 2.5 | |
| 3 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | グリッドブラスト | 3.7 | |
| 4 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | ブラッシング | 4.4 | |
| 5 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | ダル圧延 | 1.9 | |
| 6 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | ダル圧延 | 1.9 | |
| 7 | 6 | 3 | 0.02 | 0.08 | ダル圧延 | 1.9 | |
| 8 | 0.2 | — | — | — | ダル圧延 | 1.1 | 比較例 |
| 9 | 0.2 | — | — | — | ダル圧延 | 1.1 | |
| 10 | 0.2 | — | — | — | ダル圧延 | 1.1 | |
| 11 | 0.2 | — | — | — | ダル圧延 | 1.1 | |

【0038】

表8：各種塗装鋼板の耐食性及び引抜き抵抗性

| 試験番号 | 塗料 | | | 耐食性 | | 引抜き抵抗性 | 区分 |
|------|--------|--------------|--------------|------|---------|--------|------|
| | 樹脂系 | 着色顔料含有量(質量%) | 防錆顔料含有量(質量%) | 切断端面 | クロスカット部 | | |
| 1 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | 本発明例 |
| 2 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 3 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 4 | ポリエステル | 50 | 5 | ○ | ○ | ○ | |
| 5 | ポリエステル | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 6 | アクリル | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 7 | ウレタン | 0 | 0 | ○ | ○ | ○ | |
| 8 | ポリエステル | 50 | 5 | △ | × | × | 比較例 |
| 9 | ポリエステル | 0 | 0 | × | × | × | |
| 10 | アクリル | 0 | 0 | × | × | × | |
| 11 | ウレタン | 0 | 0 | × | × | × | |

【0039】

50 【発明の効果】以上に説明したように、本発明の塗装鋼

板は、Ti-Al系、Ti-B系、Al-B系析出物等の分散、結晶粒の成長制御、酸洗粗面化、機械的粗面化等によってめっき層表面に微細な凹凸を付けたZn-Al-Mg系めっき層の上に化成処理皮膜を介して1コート塗膜、2コート塗膜等が形成されている。そのため、Zn-Al-Mg系めっき本来の高耐食性が維持されると共に、塗膜の密着性も改善され、優れた引掻き抵抗性*

*を呈する。しかも、防錆顔料を塗料に添加する場合でも防錆顔料の添加量を少なくでき、塗膜に着色がなく、良好な光沢度、耐食性、耐候性、耐湿性が維持される。この塗装鋼板は、優れた耐食性及び引掻き抵抗性を活用し、内装材、外装材、表装材、家電機器用外板、パーティション等、広範な用途に使用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C23C 2/26

識別記号

F I
C23C 2/26

タームコード(参考)

(72)発明者 上川 英泰
千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社市川製造所内

Fターム(参考) 4D075 AE03 BB04Y BB73X CA13
DA06 DB05 EA05
4F100 AA18A AA19A AA21A AB03B
AB09A AB10A AB12A AK01D
AK25 AK41 AK41H AK51
BA04 BA10B BA10D CC00
DD01A DD07A EH462 EH71A
EJ15A EJ34A EJ68C EJ692
GB07 GB48 JB02 JK14 JK15A
4K027 AA05 AA22 AB05 AB09 AB44
AC72 AE25
4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA14
BA15 BA21 BB04 BB11 BC02
BC03 BC05 BC06 CA11 CA16
CA53 CA62 CA64 CA67